

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-273979

(P2001-273979A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z
C 0 9 K 11/06	6 0 2	C 0 9 K 11/06	6 0 2
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/12		33/12	C
33/14		33/14	A
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-72847(P2001-72847)
(62) 分割の表示 特願平8-519830の分割
(22) 出願日 平成7年12月6日 (1995.12.6)

(31) 優先権主張番号 08/354, 674
(32) 優先日 平成6年12月13日 (1994.12.13)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 595131787
ザ トラスティーズ オブ プリンストン
ユニバーシティ
THE TRUSTEES OF PRI
NCETON UNIVERSITY
アメリカ合衆国ニュージャージー州、
08544 プリンストン、(番地なし)

(72) 発明者 リンダ エス. サボチャック
アメリカ合衆国 ネバダ州 89119 ラス
ベガス #198 アルゴンクインアベニュー
3955

(74) 代理人 100106220
弁理士 大竹 正悟

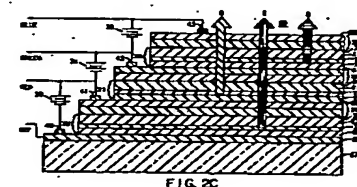
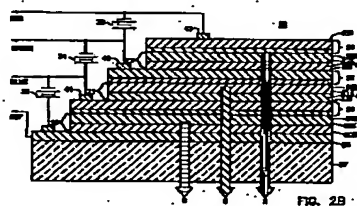
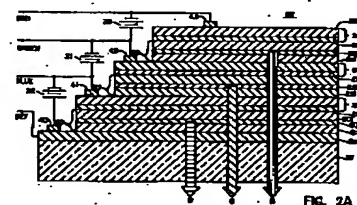
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーガニック発光構造

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロルミネセントダイオードと同じオーガニック材料で実現でき、RGB表示装置に利用する際に、信頼性が高く小型で効率がよく、駆動電圧が低くて済むオーガニックLEDを提供する。

【解決手段】 基板37と、基板上に支持された導電被膜35と、導電被膜上に支持された電荷運搬材料の各層からなる透明オーガニック発光素子20と、透明オーガニック発光素子上に支持された透明導電層26と、を備える。透明導電層は、透明オーガニック発光素子に接する面に厚さ100Å未満で仕事関数4eV未満の金属層26Mを有するとともに、当該金属層以外の部分がITO層26Iとされ、透明導電層と導電被膜との間にバイアス電圧32をかけることにより透明オーガニック発光素子が駆動されて光を発する。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 基板と、該基板上に支持された導電被膜と、該導電被膜上に支持された電荷運搬材料の各層からなる透明オーガニック発光素子と、該透明オーガニック発光素子上に支持された透明導電層と、を備え、前記透明導電層は、前記透明オーガニック発光素子に接する面に仕事関数 4 eV 未満の金属層を有するとともに、該金属層以外の部分が ITO (indium tin oxide) 層とされ、この透明導電層と前記導電被膜との間にバイアス電圧をかけることにより前記透明オーガニック発光素子が駆動されて光を発することを特徴とするオーガニック発光構造。

【請求項２】 透明導電層が厚さ 100 Å 未満である請求項 1 記載のオーガニック発光構造。

【請求項３】 基板が透明である請求項 1 又は請求項 2 記載のオーガニック発光構造。

【請求項４】 透明導電層中の金属層が Mg からなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に請求項 2 記載のオーガニック発光構造。

【請求項５】 透明導電層中の金属層が Mg 及び Ag からなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項６】 透明導電層の ITO 層は、金属層の上に蒸着（デポジション）されたものである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項７】 透明導電層の ITO 層が 1000～4000 Å の厚さである請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項８】 基板上の導電被膜が透明である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項９】 基板上の導電被膜が ITO 層である請求項 8 記載のオーガニック発光構造。

【請求項 10】 基板上の導電被膜が光を反射する金属層である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項 11】 透明オーガニック発光素子が単ヘテロ構造をもつ請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【請求項 12】 透明オーガニック発光素子が二重ヘテロ構造をもつ請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のオーガニック発光構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多色オーガニック (organic) 発光素子に関し、特に、平面電子表示装置で利用される多色オーガニック発光素子に関する。

【0002】

【発明の背景】 電子表示装置は、現在の社会において情報伝達に欠くことのできないものであり、テレビ、コンピュータ表示装置及び他のアプリケーションのホスト等

に利用されている。そして、速度、多様性、インタラクティブ特性の点で、これに優る媒体はない。今までに知られている表示装置としては、プラズマ表示装置、発光ダイオード (LED)、薄膜エレクトロルミネセント表示装置等がある。

【0003】 従来の非発光技術においては、液晶 (LS) や液晶表示装置 (LCD) として知られるある種のオーガニック分子の電子光学特性が利用されている。この LCD の動作には一応の信頼性があるが、コントラストや解像度が比較的低く、また高出力のバックライト照射が必要である。また、アクティブマトリクス式の表示装置では、それぞれが 1 つの LC 画素を駆動できるようなトランジスタ配列が使われている。このような平面型表示装置に関する技術には大きな関心が寄せられているということは疑いもない事実であり、その開発は継続して行われている。例えば、S. W. デップと W. E. ハワードによる「平面型表示装置」、サイエンティフィックアメリカン誌、1993 年 3 月号、90～97 ページ、における記述では、1995 年までに、平面型表示装置の市場規模は 40～50 億米ドルになると予想している。いずれの表示装置技術からでも、高解像度での多色表示が可能であり、光レベルが良好で且つ競争力がある価格の表示装置を提供できる。

【0004】 カラー表示装置は、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 原色に基づいて発色される。オーガニック薄膜材を使った赤色、緑色、青色発光素子 (LED) の分野において、これまでに、目覚ましい進歩があった。これら薄膜材は高真空状態で蒸着されるものであり、その技法については世界中の様々な場所で開発されるとともに、多くの研究機関で研究が続けられている。

【0005】 現在では、最も好適な高効率のオーガニック発光素子構造は、従来例として図 1 A に図示されている 2 重ヘテロ構造 (double heterostructure) LED と考えられている。この LED 構造は、GaAs や Inp 等からなる従来からのインオーガニック (inorganic) LED と同じである。

【0006】 図 1 A で示す素子では、ガラス支持層 10 上に酸化錫インジウム (ITO) の薄膜 11 が被膜されており、該支持層 10 及び皮膜 11 により基板 8 を形成している。次に、前記 ITO 層 11 上には、薄い (厚さ 100～500 Å) オーガニック性の正孔搬送層 (HTL) 12 が蒸着により設けられている。そして HTL 層 12 の表面には、薄い (一般的には厚さ 50～100 Å) 発光層 (EL) 13 が形成されている。上記層が薄すぎる場合、フィルムの連続性を欠くこととなるため、この層を厚くした方が高出力動作に必要な内部抵抗を高くできる。発光層 (EL) 13 は、前記厚さ 100～500 Å の電子搬送層 (ETL) 14 から供給される電子と、HTL 層 12 から供給される正孔とが結合する場所である。また、ETL 層の材質は、正孔よりも電子の移

動度が大きいものとされている。従来技術におけるこれら ETL、EL、HTL 層の素材が、1994 年 3 月 15 日受理の、タンらによる米国特許第 5、294、870 号、「オーガニックエレクトロルミネセント多色画像表示装置」に記載されている。

【0007】EL 層 13 には、色調整と及び LED の電子発光効率を増加させることを目的として高蛍光染料がドーピングされている場合が多い。そして図 1A の素子は、金属接触層 15、16 及び上部電極層 17 を形成して完成する。一般的に、接触層 15、16 は、インジウム或いは $Ti/Pt/Au$ から形成される。また、電極層 17 は、オーガニック ETL 層 14 に接触する Mg/Ag 等の合金層 17' と、 Mg/Ag 合金を金 (Au) 又は銀 (Ag) で被膜した薄くて高仕事関数性の厚膜金属層 17'' とからなる 2 層構成を有する。厚膜金属層 17'' は、透明である。所定のバイアス電圧が上部電極層 17 と接触層 15、16 間に印加されると、ガラス基板 10 を通して発光が生じる。図 1A の LED 素子は、発光色やその構成に基づいて、0.05%~4% の発光効率をもつ。

【0008】単ヘテロ構造 (single heterostructure) をもつ別の従来のオーガニック発光素子構造が、従来例として図 1B に図示されている。その構造が図 1A で示されたものと違うところは、EL 層 13 が ETL 層の役目をするため、図 1A の ETL 層 14 を削除することである。しかしながら、作用を効率的なものとするためには、図 1B で示す素子の EL 層 13 は、電子搬送能力が高くてはならない。そうでなければ、図 1A で示した素子と同様の ETL 層 14 を別に設ける必要がある。

【0009】現在においては、緑色 LED が、最も効率がよいとされている。そして、その駆動電圧は 3~10 V でよい。これら初期の、見込みのある素子には、アモルファス或いは高多結晶のオーガニック層が使われている。この場合、フィルムを横切る電荷担体の移動性は制限されるが、これにより電流が制限され駆動電圧が増加する。しかし、多結晶状態から発生する微結晶のマイグレーションや成長が、この素子の主な欠点となる。電極接触劣化も、同様にこの素子の欠点要因となる。

【0010】更に従来の他の LED 素子が、単層 (ポリマー) LED の一般的な断面図である図 1C に示されている。図で示したように、ガラス支持層 1 が薄い ITO 層 3 で被膜されており、素子の基板を構成している。ITO 層 3 上には、例えば、スピン被膜ポリマーのオーガニック薄膜層 5 が形成されており、前述の素子の HTL 層、ETL 層、EL 層の全機能を備えている。また、このオーガニック層 5 上には、金属性電極層 6 が形成されている。前記金属は、 Mg 、 Ca 、その他周知の利用可能な金属が用いられる。

【0011】発光画素としてオーガニック化合物を使っ

た多色エレクトロルミネセント画像表示装置が、前述のタンらによる米国特許第 5、294、870 号に記載されている。それに記載された発明は、青色発光サブ画素区域において青色発光するオーガニック媒体を含む複数の発光画素を開示する。この青色発光サブ画素区域の横にいくらか離して蛍光媒体が配置されている。この場合、蛍光媒体により、オーガニック媒体から生じた光が吸収され、異なるサブ画素区域から赤色及び緑色の光が発光される。このようにして青色サブ画素区域からの青色光を吸収すると同時に、緑色又は赤色の光を発光する蛍光染料でドーピングされた材料を利用するのは、緑色や赤色の LED 素子で直接発光画素を形成するよりも効率が落ちる。というのは、効率値は、EL 層の量子効率と蛍光部の量子効率と (1-透過率) の積だからである。従って、各発光色に対応して横方向に一定の間隔を置いて異なるサブ画素区域を設ける必要があるのが、この表示装置の欠点となる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エレクトロルミネセントダイオードで使われるのと同じオーガニック材料を成長させることにより実現でき、RGB 表示装置に利用する際に、信頼性が高く、小型で、効率がよく、そして駆動電圧が低くて済むオーガニック LED の素子を提供することにある。

【0013】本発明で提供される素子により、それぞれが異なる色を発光する数種のオーガニック電子発光媒体を備える多色オーガニック発光素子の提供、また、表示装置の共通の区域から各色を発光できるように、オーガニック媒体を積み重ねて配列した高解像度多色表示装置における素子の提供、そして、信頼性が高く製造コストが低い 3 色オーガニック発光素子の提供が可能となる。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板と、この基板上に支持された導電被膜と、この導電被膜上に支持された電荷運搬材料の各層からなる透明オーガニック発光素子と、この透明オーガニック発光素子上に支持された透明導電層と、を備え、その透明導電層は、透明オーガニック発光素子に接する面に仕事関数 4 eV 未満の金属層を有するとともに、当該金属層以外の部分が ITO (indium tin oxide) 層とされ、この透明導電層と基板上の導電被膜との間にバイアス電圧をかけることにより透明オーガニック発光素子が駆動されて光を発することを特徴としたオーガニック発光構造が提案される。

【0015】上記本発明の発光体 (LED) を利用すれば、透明導電層で互いに分離しながら複数の LED を積み重ねて積層体を形成するようにし、少なくとも 2 つの、好ましくは 3 つのオーガニック LED からなる多色発光素子 (LED) を構成することができる。このデバ

イスでは、各積層体から異なる色の光を発光させるため、それぞれの層に個別のバイアス電圧を入力できるようにしている。

【0016】

【発明の実施の形態】図1Aには、前述した二重ヘテロ構造を用いた従来のオーガニック発光素子が図示されている。図1Aの素子の基本構造は、以下で述べる本発明でも使われている。

【0017】図2Aは、本発明の一実施形態における、成長又は真空蒸着により形成されたオーガニック層からなる非常に小型の集積RGB画素構造を簡略に示した断面図である。（金属やITOを含む）様々な材質上でも成長できるというオーガニック材料の能力に基づいて、図20、21、22で示すような本発明の実施形態であるLEDの2重ヘテロ構造（DH）積層を構成する。説明を簡単にするため、図2Aのように、LED20を積層の底部に、LED21を中間部に、LED22を上部に配置することとする。図2AではLEDを垂直方向に積層しているが、他の方向にLEDを配向することも可能である。他に、単ヘテロ構造（SH）のLED（図1B）やポリマー層LED（図1C）等もDH構造LEDの代わりになって、発光素子でのDH素子としてSH素子が利用できる。また、真空蒸着材とポリマー発光材の組合せからなるSH素子及びDH素子ともに、本発明の精神や範囲に含まれるものである。

【0018】素子20の構造には、ITO層35表面上に真空蒸着、気相成長、又は積層させたHTL層20Hが含まれる。上部のETL層20Tは、例えば、図2Aで図示した素子構造の場合のように、下部のHTL層20Hとの間でEL層20Eを挟んでいる。前記ETL層20T及び以下で説明するその他のETL層は、M（8-ヒドロキシキノレート） n （ただしMは金属イオンで n は2~4）で表せるオーガニック材料で形成されている。尚、その他の適当なオーガニックETL層材の例が、タンらの米国特許第5、294、870号に記載されている。ETL層20Tの表面には、厚さ50Å以下の薄く、半透明で且つ仕事関数の低い（好ましくは<4eV）の金属層26Mが形成されている。この候補として、Mg、Mg/Ag、As等が挙げられる。更に、金属層26Mの表面には、他の透明な薄膜導電ITO層26Iが形成されている（説明を簡略にするため、これら両金属層26Mと26Iの2層構成を、以下ITO/金属層26と呼ぶ。）。前記2重ヘテロ構造素子20、21、22のそれぞれの下側では、透明導電ITO層26I、35上に底部HTL層が形成されている。そして、その上にはEL層が積層されており、更にその上には他のETL層が積層されている。HTL層、ETL層、ITO層、金属層、オーガニックEL層は、それらの組成や厚さを適宜選択することにより、透明とされている。尚、各HTL層の厚さは50~1000Å、各EL層の

厚さは50~200Å、各ETL層の厚さは50~1000Å、各金属層26Mの厚さは50~100Å、各ITO層26I、35の厚さは1000~4000Å程度である。尚、性能を最もよく発揮するためには、各層ともに、上記条件を満たす範囲でなるべく薄いものとするのが望ましい。従って、各LED20、21、22（ITO/金属層を含む）の厚さは200Å程度とするのがよい。

【0019】DH構造LED素子に代えてSH構造のLED素子で前記素子20、21、22を形成した場合、ETL層及びEL層は、図1BのSH構造で述べた層13と同様に単一の層で構成することになる。この層13は、一般的には、A1-キノレートで形成される。このような素子の例が図2Bに図示されており、この場合、EL層20E、21E、22Eのそれぞれが、EL層及びETL層の機能を備えている。しかしながら、図2AのDH構造LED積層は、図2BのSH構造のLED積層と比較した場合、全体構成をより高効率にできると共に薄くできるという長所を有する。

【0020】図2A及び2Bにおいては、LED素子の中心が互いにずれているが、各素子からの総出力光線はLED20、21、22のいずれにおいても基本的に一致している。出力光線が同心状に一致している場合、ガラス基板に近接して設けられた発光及び非発光素子はガラス基板から離れて設けられた1又は2以上の発光素子に対して透明である。しかしながら、ダイオード20、21、22は互いにオフセットされている必要はなく、同心状に積層されていても構わない。この場合、各素子からの光線は、他の光線と完全に一致することになる。図12Eに、上記同心状に積層されたLED素子の構成が図示されており、以下にその素子の製造方法に関する説明がある。尚、各LEDがオフセットされた場合の構成の場合でも同心状に配置された構成の場合でも、機能的に差がないことに注意してほしい。各素子からガラス基板37を透過する出力光線は、基本的に指向性がない。3個のLED素子積層体8へ印加する電圧を制御すれば、各々の画素毎に、所望の色彩及び明度での発光をいつでも可能とすることができる。従って、各LED素子20、21、22のそれぞれは、図2A、図2Bで示すように同時にR、G、B光線が発生させることができ、そして、この光線は、例えば、透明層を透過して出力され、視認できる。各DH構造素子20、21、22は、異なる色光線が発生させるため、適当なバイアス電圧を印加することにより駆動される。2重ヘテロ構造LED20は、青色光線を出力する。また、2重ヘテロ構造LED21は緑色光線、2重ヘテロ構造LED22は赤色光線を出力する。LED20、21、22のそれぞれに付与する各電流値に対応させて、LED素子20、21、22を個別に又は異なる組合せで駆動させれば、各画素毎に所望の色による光出力を得ることができる。

【0021】図2A及び図2Bの例では、LED素子20、21、22は、バッテリー32、31、30により印加されるバイアス電圧によってそれぞれ駆動される。電流は、各バッテリー32、31、30の正極端子から、それぞれ対応するLED素子20、21、22のアノード端子40、41、42、及びカソード端子として作用する端子21、21、42を経て、バッテリー32、31、30の負極へと流れる。その結果、LED素子20、21、22のそれぞれから光が出力される。この場合、対応するバッテリー32、31、30をLED素子に選択的に切替接続するための内蔵手段（図示せず）により、LED素子20、21、22への電流が選択的に供給される。

【0022】本発明の実施形態においては、図2A及び2Bで図示したLED素子22が備える上部ITO接触層261は、透明であり、ヘッドアップ表示装置として利用可能な3色素子を構成している。

【0023】また、本発明の他の実施形態では、上部接触層261を、上方向に進んでくる光を基板13に向けて反射できるように、Mg/Ag、In、Ag、Au等の金属薄膜層で形成してあるため、素子の発光効率を上げることができる。また、ガラス基板37とITO層35間に多層誘電薄膜層を挿入して非反射面を形成することにより、素子全体の発光効率を増加させることもできる。非反射層は3層設けることが必要であり、それぞれの非反射層は、他の層から出射される光の波長に対する非反射被膜を構成している。

【0024】他の実施形態として、図2Aの素子と反対つまり逆向きに素子を構成して、積層の底部からではなく積層の上部から光を出力させることもできる。このような反転構造の例としては図2Cで示すようなものがあり、この場合ITO層35は薄い反射性金属層38とされる。この実施形態において、例えば青色LED20に着目してみると解るように、間にEL層20Eを挟んでいるHTL層20HとETL層20Tとの位置が、先に説明した素子の場合と反対に構成されている。そして、金属接触層26Mは、ITO層261の上面に積層されている。この実施形態の積層内にある緑色LED21及び赤色LED22についても、青色LED20の場合について既に説明したように、反転積層（HTL層とEL層が逆転して、金属層とITO層が反対になっている）で構成されている。ただし、この反転構造においては、青色LED20が上部で、赤色LED22が底部に位置せねばならない。その結果、素子20、21、22に供給される電流は、バイアス電圧が印加された場合、図2Aの実施形態と逆向きの方向に流れることになる。

【0025】本実施形態例の素子においては断面図から明らかなように、段々の階段形状で構成されている。透明接触層（ITO）261部分は、積層内における各画素素子に対してそれぞれ別個の独立したバイアス電圧を

付与できるようにされており、また、処理工程中においてはエッチング停止部位として利用できるようになっている。各DH構造のLED素子20、21、22に別個のバイアス電圧を付与することにより、画素からの出力波長を調整して国際照明委員会（CIE）の色度基準で決められた可視スペクトルのいずれかの色を変換出力することができる。この実施形態において青色LED20は、積層の底側に位置し且つ3個の素子の中で最も面積の大きなものである。青色は、赤色や緑色の光に対して透過性を有するため、出力側に近い素子底部に配置されているのである。尚、透明なITO/金属層26を用いて異なる材質層を分離することにより、この素子製造工程を簡略化できる。この製造工程について、以下に説明する。図2A、2B、2Cで示した画素LED素子を実現するために用いるオーガニック化合物に関する真空成長工程や製造方法も、非常に特徴的である。図2A、2B、2Cに示した縦方向積層では、3個の画素を非常に小さい範囲で作成することが可能であり、これによって高密度の表示装置を実現可能としている。

【0026】DH構造の素子20、21、22からは、図2A、2B、2Cで図示するように、同時又は別個に、矢印B、G、Rで示す光線が出力される。ここで、出力光は、LED素子20、21、22の表面の全域から照出されるものであって、図中に示されたR、G、Bの各矢印の幅が実際の出力光の幅を示すものでないことに注意してほしい。このようにして出力されるR、G、Bの各光の色を加減算することにより、異なる明度、色相の色彩として目に知覚されることになる。尚、このことは、色の可視表示色彩技法の分野では周知である。そして、図で示すようなオフセット構成の場合は、赤色、緑色、青色の各光線がほぼ一致して出力される。素子を50ミクロンかそれ以下の更に小さいサイズにしても、どのような色でも上記積層から出力できる。しかしながら、この光の出力は、単独の画素から出力される光の色としか捉えることができない。

【0027】DH構造で使われるオーガニック材は、他層の表面に成長形成されるものであり、上方に行くに連れてそれからの出力光の波長が長くなるようにして縦方向に積層される。即ち、その素子の上部には、赤色の光を出力する最大波長素子22が、そしてその底部には青色の光を出力する最短波長素子20が形成される。このような方法で画素を構成して、画素即ち素子内における光吸収が最小限となるようにする。各DH構造のLED素子は、ITO/金属層26（詳しくは、半透明金属層26Mと酸化錫インジウム層261）により互いに分離されている。ITO層261は、更に金属被膜処理されており、接触部40、41、42、43を備える接触域がITO層の表面に形成されている。それら接触部40、41、42、43は、例えば、インジウム、プラチナ、金、銀等の金属や、Ti/Pt/Au、Cr/A

u、Mg/Ag等の合金で形成される。周知の金属被膜法や蒸着法を用いて、この接触部を形成することができる。このように設けた接触部40、41、42、43により、積層内の各LED素子に個別のバイアス電圧を印加できるようになる。また、製造工程において、オーガニックLED材と透明電極層261の化学特性差のため、電極層はエッチング停止層として作用する。従って、素子製造工程における各画素の選択的エッチング処理や露光処理が行えるのである。

【0028】この実施形態では、各LED素子20、21、22には、それぞれバッテリー32、31、30からなるバイアス電圧付与用の電源部が備わっており、これらが各LED素子を駆動することにより発光を生じさせる。バッテリー32、31、30に代えて、適当な信号を利用することも勿論可能である。LED素子(DH構造における)は、発光のために要求される最少しきい値電圧を必要とするが、その駆動電圧はバッテリー記号で示されている。

【0029】前記のEL層20E、21E、22Eは、3原色及びその中間色全部を出力できる能力をもつオーガニック化合物を選択して形成する。このオーガニック化合物は、以下のような3価金属キノレート(quinolate)錯体、3価金属ブリッジ構成キノレート錯体、シッフ(Schiff)塩基2価金属錯体、錫(IV)錯体、金属アセチルセトネート錯体、2座配位金属錯体、ビスホスホネート、2価金属マレオニトリルジチオレート(maleonitriledithiolate)金属錯体、分子電荷転送錯体、芳香族複素環ポリマー、希土類混合キノレート等から選択できる。

【0030】前記3価金属キノレート錯体は、図3で示した構造式で表され、Mはランタノイド或いは周期表3~13族に含まれる3価金属である。この実施形態に適した3価イオンとして、 Al^{+3} 、 Ga^{+3} 、 In^{+3} が挙げられる。図3中のRは、水素、置換又は非置換アルキル基、アリール基、複素環基を含む。アルキル基は、直鎖型又は有枝鎖型で、1~8個の炭素原子を持つものがよい。好ましいアルキル基の例として、メチル基やエチル基がある。好ましいアリール基の例としてはフェニル基があり、複素環基の例としては、ピリジル、イミダゾール、フラン、チオフェンがある。

【0031】Rのアルキル基、アリール基、複素環基は、好ましくは1~8個の炭素原子をもち且つアリール、ハロゲン、シアノ、アルコキシの中から選択される少なくとも1つの置換基で置換できるものである。この場合の好適なハロゲン基として、クロロ基がある。

【0032】図3のLは、ピコリルメチルケトン(picolylmethylketon)、置換又は非置換サリチルアルデヒドバルビツル酸(salicylaldehyde substituted with barbituric acid)で置換されたサリチルアルデヒド等、Rが上記の基でありR(O)CO-で示される基、ハロゲ

ン、Rが上記基でありRO-で示される基、キノレート(8-ヒドロキシキノリン等)、及びそれらの誘導体(キノレートで置換されたバルビツル酸等)その他の配位子である。図3の構造式に含まれる最適な錯体として、Mとしての Ga^{+3} 、Lとしてのシクロ基が挙げられる。このような化合物によれば、青色の発光ができる。Mが Ga^{+3} で且つLがカルボキシル酸メチルの場合は、青色から青/緑の範囲の発光が可能な錯体となる。黄色又は赤色の発光は、L基をバルビツル酸で置換したサリチルアルデヒド又はバルビツル酸で置換した8-ヒドロキシキノリン(8-hydroxyquinoline)を用いることができる。緑色の出力光は、L基にキノレートを使うことにより生成できる。

【0033】本発明で利用できる3価ブリッジ構成キノレート錯体が、図4A及び図4Bに図示されている。これらの錯体からは、緑色の発光が可能であり、従来例で使われているトリスキノレート(Lがキノレート基である図3の錯体)と比較して、環境変化に対する安定性が向上する。これらの錯体で使われる3価金属イオンMは、前述のように、 Al^{+3} 、 Ga^{+3} 、 In^{+3} 等が好ましい。図4AのZ基は、Rが上記のようなSiRを有する。Z基は、燐酸塩を作るP=Oの基でも構わない。

【0034】前記のシッフ塩基2価金属錯体は、図5A及び5Bに図示されたものを含むが、M1は周期表2~12族から選択できる2価金属であり、好ましくはZnである(ハナダらの「アクソメシン/鉛錯体の薄膜における青色電子発光」、日本応用科学学会誌、32巻(1993年)、L511~L513ページを参照)。このR1は、図5Aと5Bの構造式から選択されるものである。R1基は、ピリジル基の窒素又はアミンが配位した金属錯体とするのが好ましい。更にXは、水素、1~8個の炭素原子をもつアルキル又はアルコキシル基、アリール基、複素環基、ホスフィノ基、ハライド基、アミノ基その他の基から選択できる。この場合の好ましいアリール基はフェニル基であり、好ましい複素環基はピリジル、イミダゾール、フラン、チオフェンから選択できる。X基は、シッフ塩基2価金属錯体のオーガニック溶剤への溶解度に影響を与える。特に、図5Bのシッフ塩基2価金属錯体は、波長520nmの光を生成する。

【0035】本発明のEL層に利用する錫(IV)金属錯体は、緑色の光を発光する。これらの錯体には、 L^1 がサリチルアルデヒド、サリチル酸、キノレート(8-ヒドロキシキノリン等)から選択され且つ化学式 $SnL^1_2L^2_2$ で表せる錯体が含まれる。また、L2には、水素基を除く前述のR基全部が含まれる。例えば、 L^1 がキノレート基で且つL2がフェニル基である錫(IV)金属錯体からは、液状(solid state)のフォトルミネセンス測定によれば、波長(λ)が504nmの光が出力される。

【0036】更にまた錫(IV)金属錯体には、Yが磷又はNR₂で且つR₂が水素基及び置換又は非置換アルキル基やアリール基から選択可能な図6の構造式で表せる錯体も含まれる。アルキル基は、直鎖型又は有枝鎖型で且つ1~8個の炭素原子をもつのが好ましい。アルキル基又はアリール基の置換基としては、1~8個の炭素原子をもつアルコキシ基、シアノ基、ハロゲン基等がある。L³は、アルキル基、アリール基、ハライド基、キノレート(8-ヒドロキシキノレート等)サリチルアルデヒド基、サルチル酸基、マレオニトリルジチオレート(MNT)基等から選択できる。AがS、YがCN、且つL³がMNTのとき、赤とオレンジの中間色が発光できる。

【0037】図7で図示するM(アセチルアセトネート)3錯体からは、青色の光が出力される。金属イオンMは、ランタノイド或いは周期表3~13族の3価金属から選択される。本実施形態に適した金属イオンは、Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺等である。図7のR基は、図3のR基と同じである。例えば、Rがメチル基で、MがAl³⁺、Ga³⁺、In³⁺の1つである場合、液状素子のフォトルミネセンス測定による結果では、この素子から出力される光の波長はそれぞれ415nm、445nm、457nmとなる(キドラの「ランタノイド錯体を使ったオーガニック電子発光素子」、合金化合物学会誌、92巻(1993年)、30~33ページを参照)。

【0038】本発明で利用する2座配位金属錯体は、普通青色光を発光する。このような錯体の化学式はMDL⁴₂であり、Mはランタノイドや周期表3~13族の3価金属である。この場合の適した金属イオンとしては、Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺、Sc³⁺等が挙げられる。またDは、図8Aに図示されているような2座配位子である。より詳しくいうと、上記2座配位錯体Dには、図8AのR基が前述のものと同じである、2-ピコリルケトン(2-picolyketones)、2-キノナルジルケトン(2-quinaldylketones)、2-(0-フェノキシ)ピリジンケトン(2-(0-phenoxy)pyridine ketones)が含まれる。

【0039】このL⁴としては、アセチルアセトネート(acetylacetonate)、R₃がSiとCのいずれかであり、Rが前記の場合と同様の基から選択される化学式OR₃Rの化合物、3、5-ジ(t-bu)フェノール(3,5-di(t-bu)phenol)、2、6-ジ(t-bu)フェノール(2,6-di(t-bu)phenol)、2、6-ジ(t-bu)クレゾール(3,5-di(t-bu)cresol)、H₂Bpz₂等が含まれる。尚、これらの化合物は、図8B~8Eに図示されている。

【0040】例として、アルミニウム(ピコリメチルケトン)ビス[2、6-ジ(t-bu)フェノキシド](aluminum(picolylmethylketone)bis[2,6-di(t-bu)phenoxy])は、液状素子のフォトルミネセンス測定によれば、波長(λ)420nmの光を出力する。前記化合物のクレゾール誘導体でも、波長420nmの光を出力した。また、アルミニウム(ピコリメチルケトン)ビス(OSiPh₃)(aluminum(picolylmethylketone)bis(OSiPh₃))やスカンジウム(4-メトキシ-ピコリルメチルケトン)ビス(アセチルアセトネート)(scandium(4-methoxy-picolylmethylketone)bis(acetylacetonate))では433nm、アルミニウム[2-(0-フェノキシ)ピリジン]ビス[2、6-ジ(t-bu)フェノキシド](aluminum[2-(0-phenoxy)pyridine]bis[2,6-di(t-bu)phenoxy])では450nmである。前記のビスホスホネートは、本発明に従ってEL層で利用できる他の種類の化合物である。ビスホスホネート(bisphosphonate)は、下記の化学式で示せる。即ち、M₂x(O₃P-オーガニック-P-O₃)_yである。

【0041】ただし、M₂は金属イオンである。xとyが共に1の場合、これは4価金属イオンとなる(Zr⁴⁺、Ti⁴⁺、Hf⁴⁺等)。xが3でyが2だと、金属イオンM₂は2価となって、Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺等が適用できる。化学式の「オーガニック」の部分には、ホスホネート基と2官能価化できる芳香族又は複素環の蛍光化合物がよい。

【0042】このビスホスホネート化合物の例としては、例えば、図9Aと9Bに示すようなフェニレンビスホスホネート(phenylene vinylene bisphosphonates)等が好ましい。特に、図9Aはβ-スチレンルシルベンビスホスホネート(β-styrenyl stilbene bisphosphonates)であって、図9Bは4、4'-ビフェニルジ(ビニルホスホネート)(4,4'-biphenyl di(vinylphosphonates))であり、Rは前述の場合と同じで、R₄は好ましくは1~8個の炭素原子をもつ置換又は非置換アルキル基やアリール基から選択できる。好適なアルキル基は、メチル基及びエチル基である。好適なアリール基には、フェニル基がある。アルキル基やアリール基の好適な置換基には、好ましくは1~8個の炭素原子を持ち且つアリール基、ハロゲン基、シアノ基、アルコキシ基から選択された、少なくとも1種の基が含まれる。

【0043】前記の2価金属マレオニトリルジチオレート(MNT)錯体は、図10に図示した化学式構造を有している。2価金属イオンM³には、²⁺電荷をもつあらゆる金属イオンを適用できるが、Pt²⁺、Zn²⁺、Pd²⁺等の遷移金属イオンが望ましい。Y₁は、シアノ基や、置換又は非置換フェニル基から選択できる。好適なフェニルの置換基として、アルキル基、シアノ基、クロロ1、2、2-トリシアノビニルが挙げられる。

【0044】またL⁵は、電荷をもたない基である。好適なL⁵基として、前述のようなR基を有するP(O

R)₃やP(R)₃があるが、2、2'-ジフィリジル (2, 2' - dipyridyl)、フェナンチロリン (phenanthroline)、1、5-シクロオクタジエン (1, 5 - cyclooctadiene)、ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン (bis (diphenylphosphino)methane) 等のキレート配位子も適用できる。

【0045】C. E. ジョンソンらによる「ルミネセン

ト性イリジウム (I)、ラジウム (I)、プラチナム (II) ジチオレート錯体」、米国化学学会誌、105 巻 (1983年)、1795 ページの記載内容に基づき、前記化合物の多様な組合せからの発光波長の例を表1に示している。

【0046】

【表1】

錯体	波長
[プラチナム (1、5-シクロオクタジエン) (MNT)]	56
0 nm	
[プラチナム (P(OEt) ₃) ₂ (MNT)]	56
6 nm	
[プラチナム (P(OPh) ₃) ₂ (MNT)]	60
5 nm	
[プラチナム (ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン (MNT)]	610 nm
2 nm	
[プラチナム (PPH ₃) ₂ (MNT)]	65

* ソリッドステート素子のフォトルミネセンス測定結果からの波長値 *

【0047】本発明において、EL層として利用できる分子電荷転送錯体には、電子ドナー構造をもつ電子アクセプタ等が含まれる。図11A~11Eに、適用可能な多様な電子アクセプタが図示されており、図11F~11Jに示された電子ドナー構造の内の1つを使って電荷転送錯体を構成している。図11A~11HのR基は、前述のものと同様である。

【0048】これら電荷転送材は、予め精製された電荷転送錯体を直接蒸着することにより作成できる。このようにした場合、アクセプタとドナーとの結合割合により

赤色から青色までの範囲でその発光波長を変化させて出力できる。

【0049】更にまた、ソリッドステート形態で蛍光性をもつ芳香族や複素環式化合物のポリマーを、本発明におけるEL層として利用することも可能である。このようなポリマーも、異なる色を発光させるために利用できる。下記の表2に、ポリマーの好適な例及びその発光色が記載されている。

【0050】

【表2】

ポリマー	発光色
ポリ (パラフェニレンビニレン)	青から緑
ポリ (ジアルコキシフェニレンビニレン)	赤/オレンジ
ポリ (チオフェン)	赤
ポリ (フェニレン)	青
ポリ (フェニルアセチレン)	黄から赤
ポリ (N-ビニルカルバゾール)	青

【0051】本発明で利用できる希土類混合キレートには、2座配位芳香族か又は複素環式の配位子かと結合したランタノイド原子 (La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb等) が含まれる。2座配位子は転送担体 (電子等) のとして作用するが、発光エネルギーを吸収することはない。それゆえ、2座配位子により、金属へエネルギーを転送できる。希土類混合キレートの配位子の例として、サリチルアルデヒドやその誘導体、サリチル酸、キノレート、シッフ塩基配位子、アセチルアセトネート、フェナンチロリン、バイピリジン、キノレート、ピリジン等がある。

【0052】前記の正孔搬送層20H、21H、22Hは、ポリフォリニック化合物で形成できる。更に、正孔搬送層20H、21H、22Hは、少なくともそのうち

の1つが芳香族環の員であり且つ炭素原子とのみ結合された少なくとも1個の3価窒素原子を含む化合物である、少なくとも1つの正孔を搬送できる芳香族第3アミンであっても構わない。例えば、芳香族第3アミンには、モノアールアミン、ジアールアミン、トリアールアミン、ポリアールアミン等のアールアミンが適用できる。その他、適切な芳香族第3アミンが、ポリフォリニック化合物の例と共に、タンらの米国特許第5、294、870号に記載されており、その内容が本発明の主旨と一致しているという範囲で、そのすべての内容を本発明の引用例として採用する。

【0053】本発明による積層オーガニックLED素子3色画素の製造方法は、シャドーマスク法及びドライエッチング法のいずれかにより実行できる。ここで説明を

簡略化するため、いずれの方法の説明においても、底部ガラス基板から発光する各発光層は、オーガニック化合物層からなる2重ヘテロ構造LED体であると仮定する。当然ながら、各活性発光層が多層オーガニック化合物層であるような多層ヘテロ結合オーガニックLED構成、及び／又は、反転構成（積層の上部面から発光する場合）の場合も、本方法をわずかに変更することによって製造できることは当業者には理解でき得るであろう。

【0054】本発明によるシャドーマスク工程が、図12(A~E)に図示されている。この方法においては、まず最初に、ITO層52で被膜されたガラス基板50を、沸騰したトリクロロエチレン又は同様の塩素化炭化水素に約5分間浸漬する。この後、アセトンで5分程度洗った後、更に約5分間だけメチルアルコール洗浄を行う。次に基板50を、超純度(UHP)窒素の噴流を用いて乾燥させる。ここで使う洗浄溶剤は、「電子グレード」であるのが望ましい。洗浄後に、周知のスパッター法や電子ビーム法を用いて、ITO層52を真空中で基板50上に形成する。

【0055】次に前記ITO層52上に、以下のようにして、青色発光LED55を形成する(図12B)。まず、ITO層52の所定の外側部にシャドーマスク73を載置する。このシャドーマスク工程で使うシャドーマスク73やその他のマスクは、素子の動作寿命を縮めるような湿気、酸素、その他の汚染物を素子に触れさせることがないようにしながら、処理工程中で導入し且つ除去しなければならない。この作業は、窒素ガス又は不活性ガスが充満した雰囲気中でマスク交換を行ったり、或いは、遠隔操作を使って真空環境で素子面にマスクを遠隔載置することにより実践できる。そして、マスク53の開孔を通じて、50~100Å厚の正孔搬送層(HTL)54及び50~200Å厚の青色発光層(EL)56を空気に触れない状態を保ちつつ真空中等で順番に積層する(図12B参照)。そして、このEL層56上に、好ましくは50~1000Åの厚さの電子搬送層(ETL)58を形成する。更にこのETL層58上に、例えば、好ましくは10%Agと90%Mg層、又は低仕事関数金属若しくは金属合金層からなるような半透明金属層60Mを作成する。金属層60Mの厚さは、100Å以下の薄いものである。これら積層54、56、58、60Mは、気相蒸着、イオンビーム積層、電子ビーム積層、スパッタリング、レーザー融蝕法等のいずれかの周知方向性積層技術により作成することが可能である。

【0056】更に前記金属層60Mの上に、スパッタリング又は電子ビーム法を用いて、1000~4000Å厚のITO接触層60Iを積層する。ここでも説明を簡略化するために、図2の層26と同様に、前記の両層60M及び60Iを単層60として説明する。各層60の

低仕事関数金属部分60Mは、その下側のETL層58と直接接触するが、ITO層60Iはそのすぐ上側のHTL層に接触する。ここで、どの素子製造工程でも、その工程間において真空環境を阻害しないよう真空を維持しつつ行われる必要があることに注意してほしい。

【0057】図12Cには、前記の青色発光LED55を製造したのと同じシャドーマスク及び積層技術によって、前記上端層60上面に作成された緑色発光LED65が図示されている。このLED65は、HTL層62、緑色発光層64、ETL層66とからなる(その厚さは、100Åであり且つ半透明であるが、電気連続性を損なうほど薄くはない)。そして、第2の薄膜金像層60MがETL層66上に積層され、続いて1000~4000Å厚の他のITO層60Iを第2の挟積層60として形成する。

【0058】図12Dでは、同様のシャドーマスク及び積層技術を用いて、前記層60の上面に赤色発光LED75を積層している。赤色発光LED75も、HTL層70、赤色発光EL層72及びETL層74とからなる。最後にLED75の上面に、緑色上記発光層の場合と同様に、60I及び60Mの両層からなる挟積層60を形成する。図2の実施形態と同様に他の構成として、上部透明ITO層60Iを、素子上部における光損失を削減するために、上方向への光を基板50へ向かって反射するミラーとして働く所定の金属電極層に代えることもできる。尚、各ETL層74、66、58の厚さは50~200Å、各HTL層74、66、58の厚さは100~500Å、各EL層56、64、72の厚さは50~1000Å程度である。明度や効率を最もよくするためには、ITO/金属層を含む全層を、上記厚さ範囲内で、できるかぎり小さくする必要がある。

【0059】そして、ITO層52上面に電気接触端子51、59を、ITO/金属層60のITO部分60Iの上面に電気接触端子88、89、92、94、96をそれぞれ形成する。電気端子は、インジウム、プラチナム、金、銀等の金属か、Ti/Pt/Au、Cr/Au、Mg/Ag等の合金で形成するのが望ましい。この製造方法においても、素子の不要部分をマスクした後で適当な金属積層法或いは蒸着法を使って行うことができる。

【0060】シャドーマスク工程の最終工程では、図12Eに示されているように、マスクされた全金属接触端子51、59、88、89、92、94、96を除いた素子全域を、絶縁層97で被膜する。絶縁層97は、湿気、酸素、その他の汚染物に対して不浸透性であるため、LEDの汚染を防止できる。絶縁層97は、電子ビーム法、スパッタリング、又は高温プラズマで補完したCVD法により、SiO₂、Si₂N₃等の窒化シリコン又はその他の絶縁材により形成できる。尚、この積層工程においては、LED特性を損ねるような120℃以上

の温度にならないよう注意する必要がある。

【0061】本発明によるLED積層を製造するためのドライエッチング法を、図13(A~F)に図示している。図13Aでは、最初に、前記シャドーマスク工程と同様の方法で、ガラス基板102を洗浄する。そしてガラス基板102の上に、周知のスパッタリングや電子ビーム法を使って真空中でITO層101を形成する。更に、ITO層101の表面全体に、従来の真空蒸着法や、ポリマーを用いる場合にはスピン法やスプレー被膜法を利用して、それぞれシャドーマスク工程の積層と同じ厚さのHTL層104、青色EL層105、ETL層106、金属層107MとITO層107Iを含む挟積層107を積層形成する。尚、ITO/金属挟積層107は、厚さが100Å以下であり、その低仕事関数金属層107Mは、ETL層106のすぐ上面に形成され、1000~4000Å厚のITO厚膜層107Iは、この金属層107M上に形成される。ITO層107I上の全面には、低温プラズマCVD法にて1000~2000Å厚の窒化シリコン又は2酸化シリコンのマスク材108を被膜形成し、次に、窒化シリコンその他の層108上に、HPR1400J等の正極フォトレジスト層109を積層する。そして、図13Bに示されているように、フォトレジスト層109の外側域110を、一般的な写真リソグラフィ技法を用いて、露光させ除去する(図13A参照)。露光される外側域110は、底部ITO層101が露出され電気接触可能な区域とされている。図13Cでは、(図13Bで特定されている)フォトレジストが除去された区域で、ある窒化シリコン層108の外側部分111が $CF_4:O_2$ のプラズマを用いて除去される。その後、イオン加工法その他のプラズマエッチング法によって、ITO/金属層107Iと107Mの露出された外側域が除去される。同様に、対応するETL層106、EL層105、HTL層104の外側域は、 O_2 のプラズマ法により順番に除去され、続いて、残りのフォトレジスト層109を除去する。最後に、再度 $CF_4:O_2$ のプラズマを使って窒化シリコンマスク層108を除去すれば、図13Dに図示されるような青色発光LEDが完成する。

【0062】そして、SiNx層150を全体に被膜して、図13Eに示したように、ITO層101の外側部をマスクするフォトレジストマスク113を積層し、それ以外の部分では前記方法と同様のドライエッチング工程を行って青色LEDの上部に緑色LED115を形成する。つまり、HTL層114、緑色発光EL層116等が積層される(図13F参照)。青色LED製造工程と同様の写真リソグラフィ法又はドライエッチング法を用いれば、緑色LED115が完成する。更に同じドライエッチング技法により、緑色発光LED115上に、赤色LED117を形成する。その後、図12Eの層97と同じような不導体層119を、シャドーマスク工程で説

明した電気接触端子の露出パターン作業を用いて、LED積層体上に形成する。更に、不導体層119にドライエッチング法によって開孔を作成するため、フォトレジストマスクを被膜形成する。そして最後に、リフトオフ技法を使って、フォトレジスト層や余分な金属を除去するのである。

【0063】シャドーマスク、ドライエッチング、その他の技法を用いてLED積層を製造した後、素子の性能や信頼性が許容範囲内になるような積層パッケージを製造する。図14(A~C)は、本発明の多色LED素子を4つ以下の範囲で容易にパッケージ化し、且つ該パッケージを密閉化するような実施形態が示されている。尚、図14(AとB)中で使用される符号の内、図12Eで使用されるのと同じ符号は、図12Eと同じ部分を示すものである。このパッケージ構造は、図13Fとほぼ同様である。図14Aのように、素子全体をSiNx等の絶縁層97で被膜した後、アクセス開孔120、122、124を周知のエッチング/フォトリソグラフィ技法で作成し、本発明の場合では、青色LED、緑色LED、赤色LED(オーガニック発光ダイオード)それぞれの最上面にある金属層60M'、60M''、60M'''を露出させる。続いて、それら露出した金属層60M'、60M''、60M'''の端部に位置するインジウム溶接突起132、133、134にまで伸長するような(通常は金を使った)金属導電通路126、128、130を、周知の方法で形成する。同様に、周知の方法で、内側端がITO層52に接触しており、外側端が端部に位置するインジウム溶接突起136と接続されている(金等で形成された)金属導電通路135を経由したアノード電極端子を形成する。更に、素子全体をSiNx等の他の絶縁層で被膜して、溶接突起132、133、134、136だけを端面に沿って露出させる。このような方法を使えば、従来技術を用いてオーガニックLED素子を簡単にパッケージ化できる。尚、以下に示すような他の実施形態によっても、パッケージを製造することが可能である。

【0064】本発明の他の実施形態として、共通の基板50上に4個の多色LED素子をパッケージ構成で作成する方法を、図14A、14B、14Cを参照して説明する。この場合まず、ガラス基板50を酸化錫インジウム(ITO)層152で被膜する。その後、下記の工程により、多色オーガニックLED積層パッケージを作成する。

【0065】1. 本例では、四角形の帯状環を同心状に配するというパターンで積層されるSiO₂層138をITO層52上面に設けるため、従来方法を用いてITO層52をマスクする。

【0066】2. 図12E又は13F及び図14Aのいずれかの構造を作成するための前述の方法を使って、SiO₂層138上の区域140内の共通層を分かち合う

4個の3色LED積層を形成する。

【0067】3. 外部金属接触端子即ち結合パッド170'~180'を設けるため、SiO₂層138上の各端子外側端に積層を行うって金属接触端子170~181を製造する。

【0068】ただし、金属接触端子170~181内の端子中で見た場合、各端子の組の中で連続する3つについては、図14Aで示した端子126、128、130と同じである。3個の接触端子170から172、173から175、176から178、179から181の内側端即ち外側端の反対端は、それぞれ金属層60M'、60M''、60M'''と電気的に接続されており、4つのオーガニックLED素子内の各素子について見た場合でも同様である。4個のLED素子に共通なITO層52の端部上に、シャドーマスク法にて、本例では共通アノード接続する他の金属接触端子182を形成する。ここで、適切なマスクング法及びエッチング法を用いて完全に独立した層からなる4個の素子を作成しても、マルチプレクス動作可能な後者のアレーでは4つのアノード接触端子を形成する必要があることに注意してほしい。本例における多色LEDアレーは、非マルチプレクス動作アレーである。

【0069】4. 第2のSiO₂層184を、例えば、連続するバンド又はリング状にスパッタリング、プラズマ増強CVD、又は電子ビーム積層方法を用いて形成し、露出している結合パッド170'~181'だけを残すようにする。

【0070】5. バンド状の第2SiO₂層184上に、Pb-Sn又は低温溶解溶ダの連続バンド又はリング186を積層する。

【0071】6. カバーガラス188の底面上に、溶ダ密閉リング186と整合する金属リング190を形成する。

【0072】7. 図14Bのように、金属リング190が溶ダリング186と対向するよう、カバーガラス188を集合体に組み込む。

【0073】8. 乾燥窒素等の不活性ガス雰囲気内に集合体を置いてから、加熱して溶ダリング186を溶解させ、不活性ガスをその内部192に閉じ込めて空気密閉処理する。

【0074】図15には、RGBオーガニックLED表示装置である表示装置194が図示されている。ドット195は、楕円形状である。表示装置194は、196等の符号で示す複数の画素からなる。ITOで被膜されたガラス板全面をカバーするようにして、画素はX-Yマトリクス状に配置されている。そして、この各画素は図2のような積層LED構造を備えている。図2のバッテリー30、31、32等の固定バイアス手段の代わりに、図2で青(B)、緑(G)、赤(R)で示されている端子線を延長して、TV受像器等の表示モニター19

9の制御下で、それぞれ適切な水平及び垂直走査プロセッサ197と198と接続されている。従って、LED素子の各マトリクスには少なくとも2本の軸(x、y)があつて、各LEDは少なくともこの2軸の交差点に位置する。この場合x軸を水平軸に、y軸を垂直軸にすることができる。尚、NTSC等のテレビ信号を、色表示のための色成分R、G、Bに変換することは周知である。3原色として赤、緑、青を使うコンピュータ用のモニター装置も、よく知られている。水平や垂直走査によりそのような表示装置を駆動且つ制御することも、同じく周知である。表示装置の画面上に形成された画素アレーの走査は、xyアドレスを利用するxy走査法で実行できる。これら技術は、アクティブマトリクス式表示装置で、利用されている。

【0075】パルス幅変調を使えば、所定の信号により、DH構造LED画素へ各画素の赤、緑、青の出力を決める信号の入力を決定できる。このようにして、表示装置における各走査線にある各LEDのそれぞれに選択的にアクセスし、パルス幅変調信号や階段状電圧等の手段によってバイアス駆動することにより、単色又は多色の光を装置から出力することができ、以上のように装置から出力された光によって所定の形状や色の画像を形成できる。また、xy軸の各自を順番に走査して、マトリクス状のLEDの選択部分を順番に駆動し、連続して垂直方向にカラー画層を作成できるよう発光させることもできる。LEDの選択部分は同時に駆動することも可能である。

【0076】上記のように、図2の縦方向積層技術によれば、非常に狭い区域内で3色DH構造LED画素を有するような画素を製造できる。従って、1インチあたり300から600本以上の走査線を持つような解像度を備えた表示装置である高精細表示装置を実現できることとなる。このような高解像度は、異なる色を出力するオーガニック発光層や蛍光媒体が互いに横方向に一定の間隔をおいて配置されるような従来技術では到底達成できない。

【0077】現在の技術においては、1インチ平方という狭い有効域内で、数百個の画素ダイオードを垂直及び水平方向に積層するような、つまり図2に図示するようなLED素子を作成することは可能である。従って、製造技術の面においても、高光出力且つ高解像度の表示装置を実現できるのである。

【0078】N個(Nは自然数)のLED積層からなる多色LED素子が、本発明の更なる実施形態として図16に図示されている。将来における技術水準の高低によって、Nの値は現実的に限定されるであろう。このLEDのNレベル積層体は、例えば、図12(A~E)で説明したシャドーマスク工程、又は、図13Aから13Fで説明したドライエッチング工程のいずれかにより作成できる。図16の積層アレーの基部即ち底部は、図13F

のようなガラス基板102であり、その上面にITO層101が被膜されている。第1のLEDのすぐ上部にLEDが積層形成され、各LEDは、前記ITO層101の上に順番に形成されたHTL層154、EL層156、ETL層158、金属層160、ITO層162からなる。N番目のLED164には、その最上面のITO層162の更に上面に最上部金属層が形成されている(図13Fの層152を参照)。そして図13Fの色発光積層体と同様に、積層体には不導体層119が被膜形成される。各LED素子中にあるEL層156の素材は、そのLEDから所望の色が発光できるようなものが選択される。3色素子では、赤色発光層による光学吸収を避けるため、短い波長光(青)の素子を長い波長光(赤)の素子よりも下側に位置させる。各LEDの色選択や積層するLEDの数は、所望する色や陰影の適用能力や用途によって異なる。このような多色素子は、積層体の所定の素子から出力される別々の波長を使って違う光学チャンネルで送信できるような光学通信ネットワークでも利用できる。この装置による発光が本来的に備える同心特性は、単線光通信ファイバーにおいて、複数波長の結合を可能にする。実際、そのような積層アレーにおいては、アクセス開孔が各素子のITO層162に設けられ、その後図14A、14B、14Cの各積層多色LED素子で説明したのと同様の方法で、積層体のLEDの電気接続やパッケージ化を容易にするための所定の金属積層が行われる。

【0079】この素子を使えば、低価格で、高解像度で且つ高透明度ならゆるサイズのオールカラー平面パネル表示装置が作成できる。従って、下は数mmから、上はビルの大きさまで、いかなる大きさの表示装置にでも、本発明を適用できる。この表示装置は、個々のLEDのサイズに従った解像度で、フルカラーの文字画像及び絵画像のいずれも表示できる。

【0080】尚、以上で説明した本発明の実施形態について様々な変更を加えることは、当業者から見て当然に理解できよう。そのような変更例も、付随の請求項の精神や範囲にカバーされるものである。例えば、図2で示した3色素子等の多色積層LED素子を変更した例として、真空中で3層全部を形成する代わりに、ポリマー素子或いは蒸着金属ホスホネートフィルムから図1CのLED20を作成し、残りの2個の積層LEDを蒸着で形成することも可能である。

【図1】図1Aは、従来のオーガニック2重ヘテロ構造発光素子(LED)の断面図である。図1Bは、従来のオーガニック単ヘテロ構造発光素子(LED)の断面図である。図1Cは、従来のオーガニック単層ポリマーLEDの断面図である。

【図2】図2A~Cは、それぞれ本発明の実施形態である積層した3色画素を利用する結晶オーガニック発光素子(LED)の断面図である。

【図3】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図4】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図5】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図6】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図7】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図8】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図9】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図10】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図11】多様な色の光を発生する活性発光層を構成できる様々なオーガニック化合物の図である。

【図12】図12A~Eは、本発明による多色LED製造のために用いるシャドーマスク処理工程を示す図である。

【図13】図13A~Fは、本発明による多色LED製造のために用いるドライエッチング処理工程を示す図である。

【図14】図14Aは、本発明による一実施形態であるパッケージを簡単にした多色LEDを示す図である。図14Bは、本発明による他の実施形態である密閉パッケージを示す断面図である。図14Cは、図14Bの14C-14C線に沿った断面図である。

【図15】本発明による表示駆動回路を備えたLED素子を使ったRGB表示装置のブロック図である。

【図16】LED積層をN個(Nは自然数)まで拡大した、本発明による他の実施形態のLED素子を示す図である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

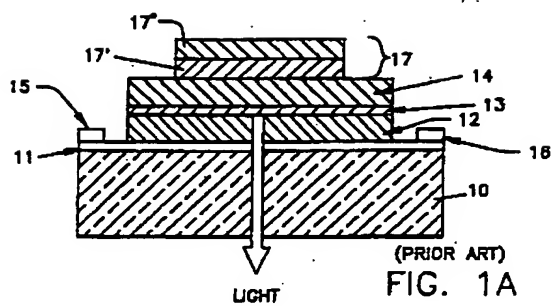
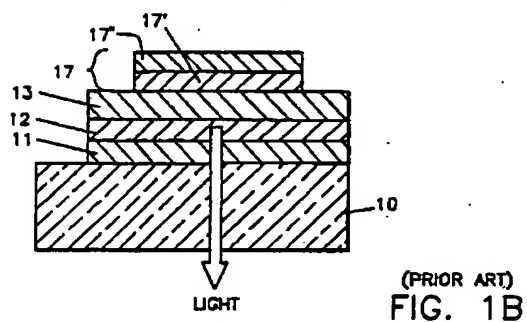
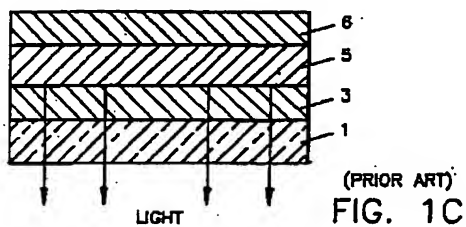


FIG. 1A



(PRIOR ART)
FIG. 1B



(PRIOR ART)
FIG. 1C

【図 4】

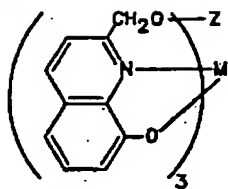


FIG. 4A

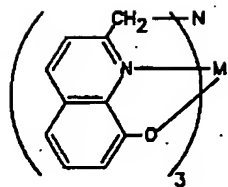


FIG. 4B

【図 3】

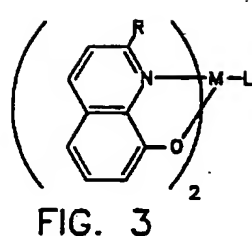


FIG. 3

【図 6】

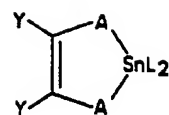


FIG. 6

【図 10】

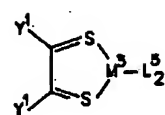


FIG. 10

【図 5】

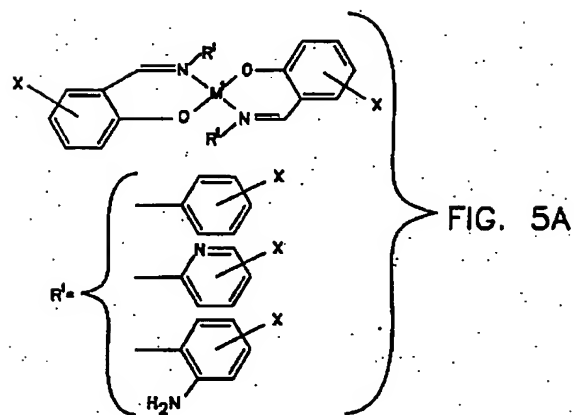


FIG. 5A

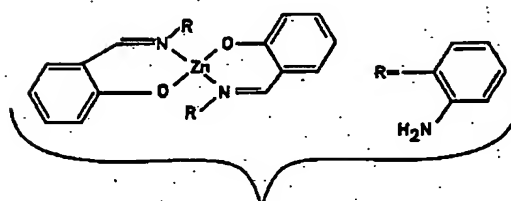


FIG. 5B

【図 7】

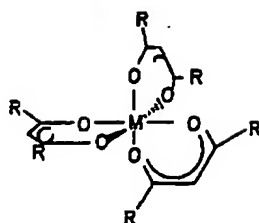


FIG. 7

【図 2】

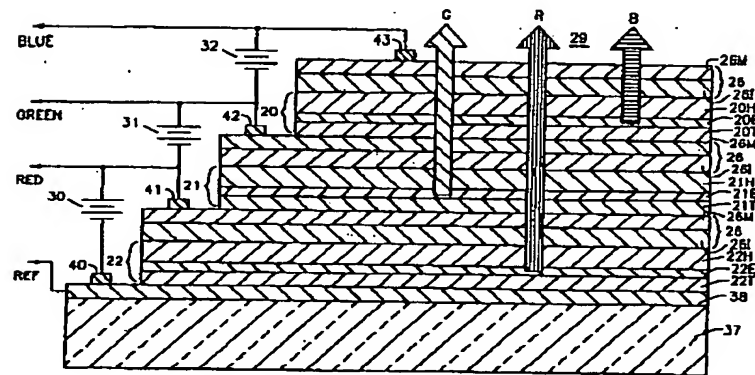
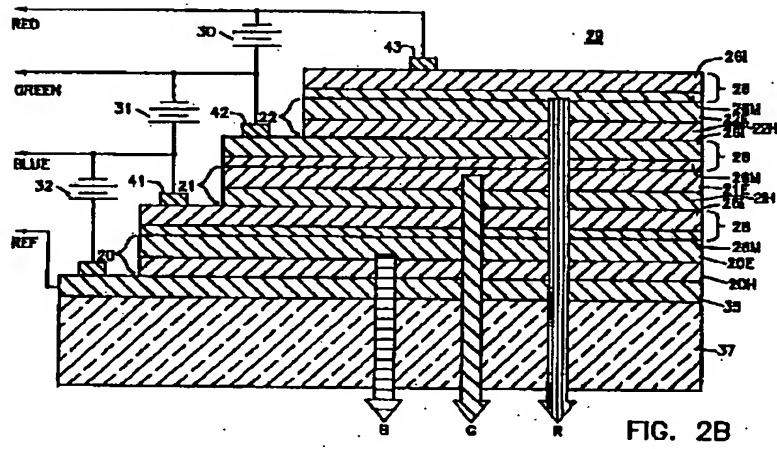
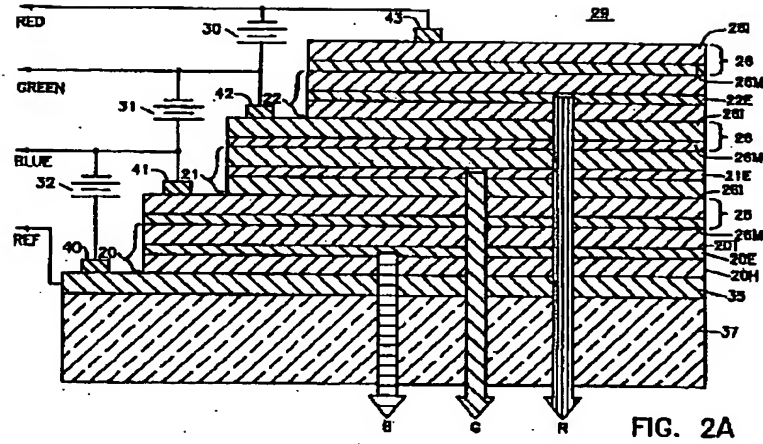


FIG. 2C

【図 8】

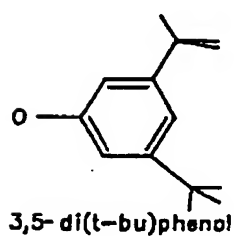
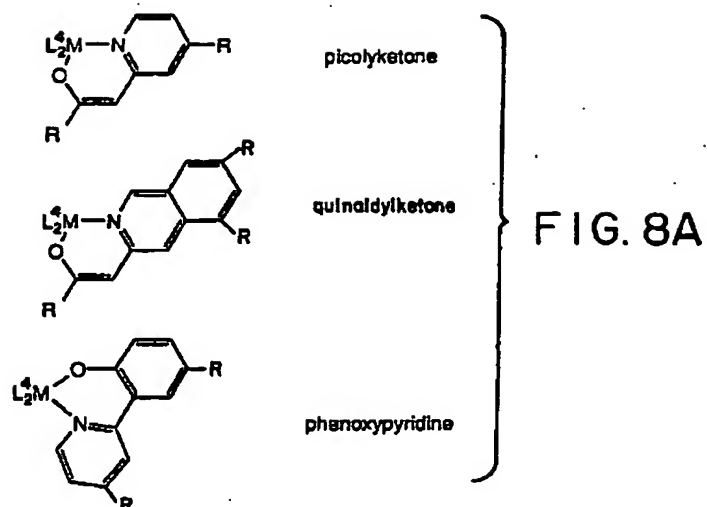


FIG. 8B

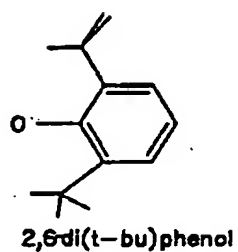


FIG. 8C

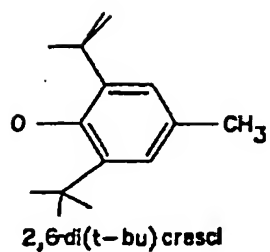


FIG. 8D

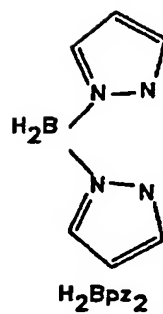


FIG. 8E

【図 9】

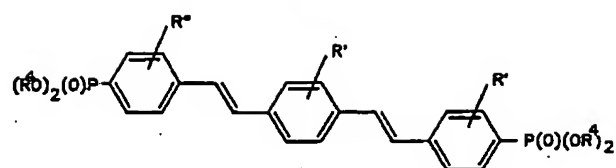


FIG. 9A

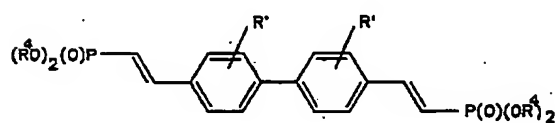


FIG. 9B

【図 11】

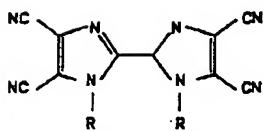


FIG. 11A

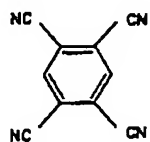


FIG. 11B

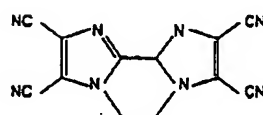


FIG. 11C

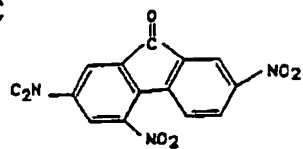


FIG. 11D

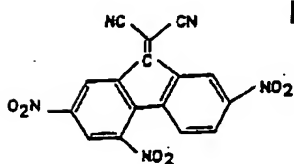


FIG. 11E

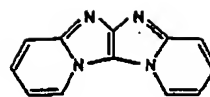


FIG. 11F

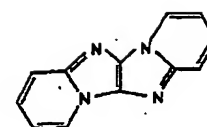


FIG. 11G

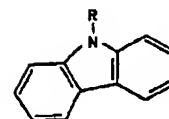


FIG. 11H

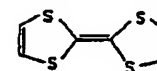


FIG. 11I

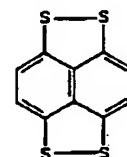


FIG. 11J

【図 12】

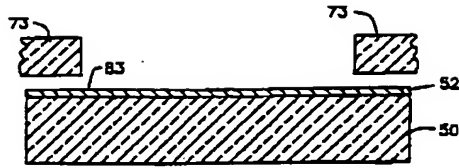


FIG. 12A

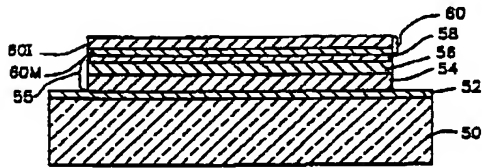


FIG. 12B

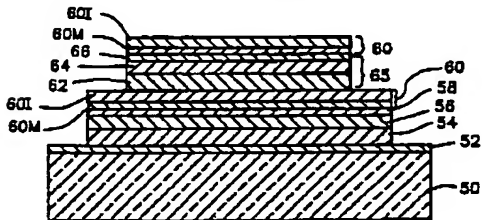


FIG. 12C

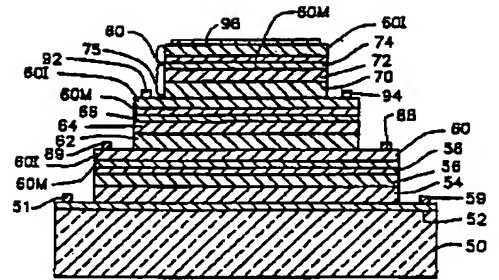


FIG. 12D

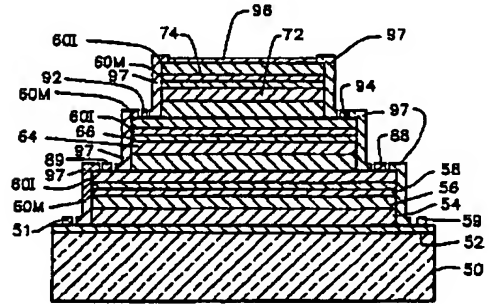


FIG. 12E

【図 15】

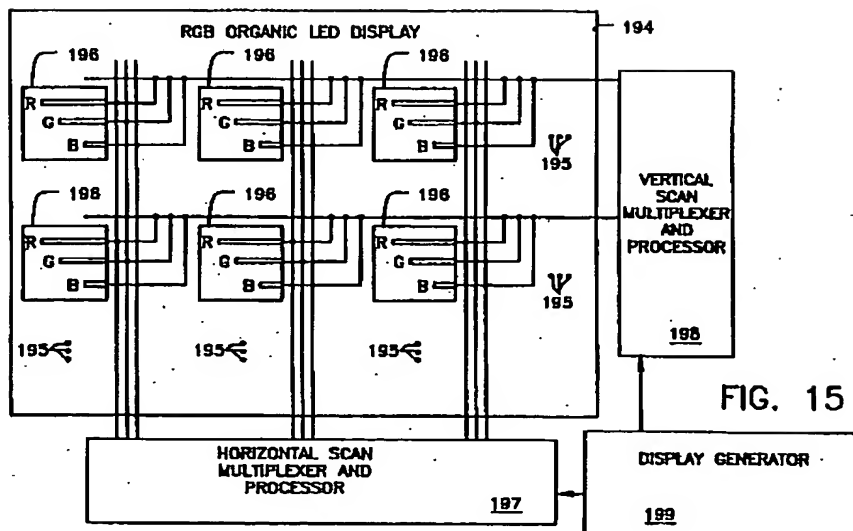


FIG. 15

【図 13】

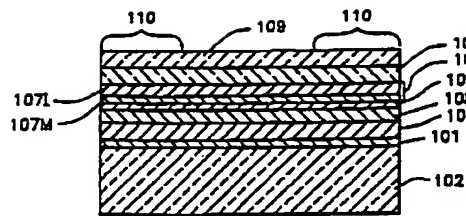


FIG. 13A

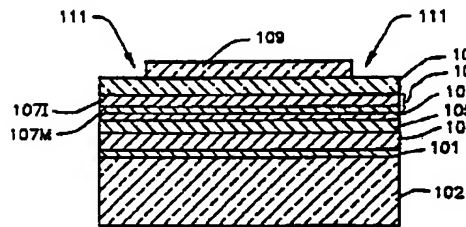


FIG. 13B

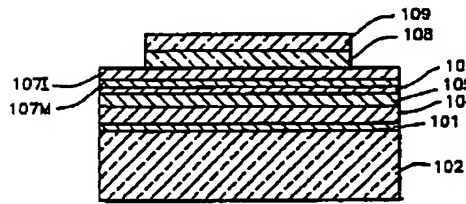


FIG. 13C

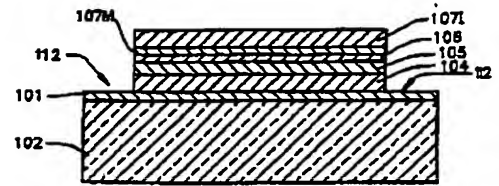


FIG. 13D

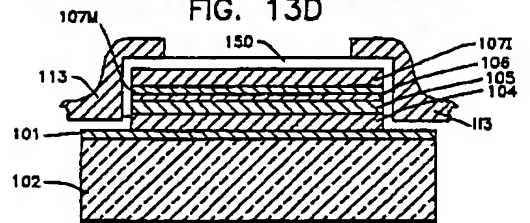


FIG. 13E

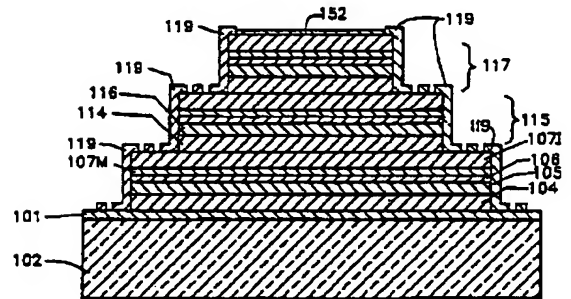


FIG. 13F

【図 16】

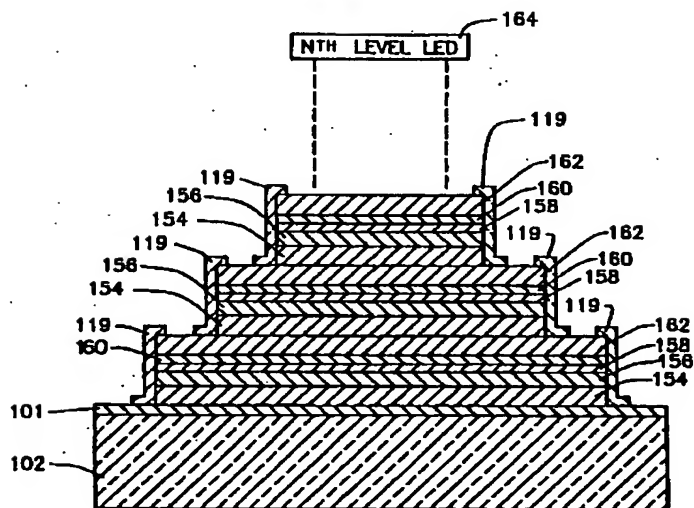


FIG. 16

【図14】

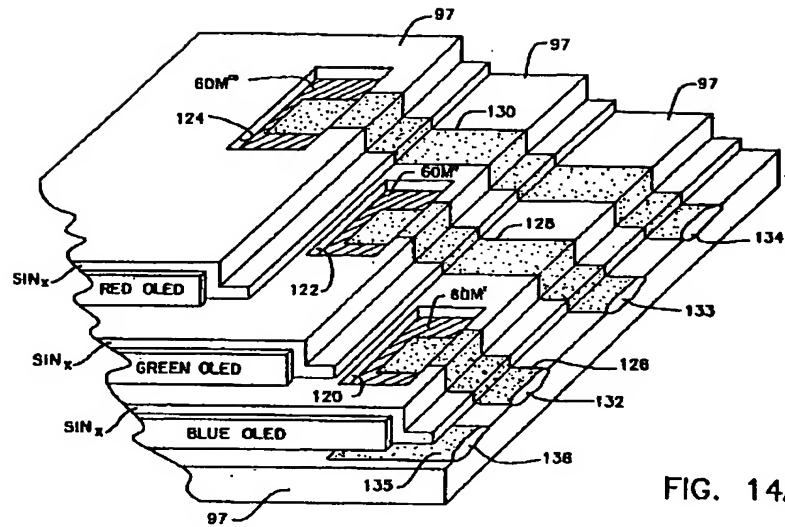


FIG. 14A

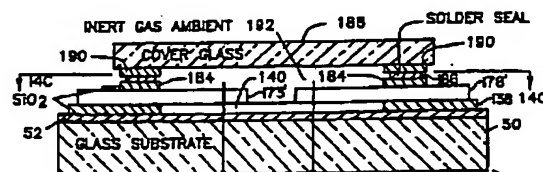


FIG. 14B

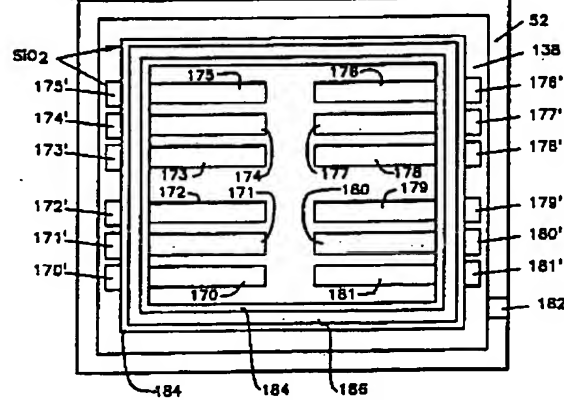


FIG. 14C

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 テーマコート* (参考)

識別記号

F I

(72) 発明者 ステファン アール. フォレスト
アメリカ合衆国 ニュージャージー州
08540 マーサーカントリー プリンスト
ン ハントドライブ 148
(72) 発明者 ポール イー. パローズ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州
08550 マーサーカントリー プリンスト
ンジャンクション クラークスヴィルロー
ド 413

(72) 発明者 デニス エム. マッカーティー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州
08088 サウザンプトン アダムスレーン
520
(72) 発明者 マーク イー. トンプソン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
92807 オレンジカントリー アナハイム
ヒルズ ペPPERクリークウウェイ 4447
イー.